



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC.
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM.
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.**

**Estudo do Equilíbrio Químico dos Ácidos Naftênicos Através da
Técnica de Titulação Potenciométrica.**

MARCELO GUSTAVO ZIPPERT

**FLORIANÓPOLIS – SC
FEVEREIRO DE 2007**

MARCELO GUSTAVO ZIPPERT

**Estudo do Equilíbrio Químico dos Ácidos Naftênicos Através da
Técnica de Titulação Potenciométrica.**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do grau de bacharel em Química

Universidade Federal de Santa Catarina

Departamento de Química

Orientador: Profº. Dr. César Vítório Franco

Florianópolis, Fevereiro de 2007.

Profº. Dr. César Vitorio Franco.
Orientador do TCC

Marcelo Gustavo Zippert.
Aluno de Graduação

Florianópolis, 01 de Fevereiro de 2007.

Caminhada

Nesta vida encontramos,
mil pessoas no caminho.

Algumas lá no início,
no início do caminho,
estas olham pra frente,
e vêem a estrada imensa,
é preciso que elas dêem,
só um pequeno passo,
mas o medo que elas tem,
as deixa, ali, paradas.

Algumas encontramos,
lá pelo meio do caminho,
estas olham para traz,
e se sentem orgulhosas,
mas quando olham pra frente,
e vêem o resto da estrada,
é preciso que elas dêem,
só um pequeno passo,
mas o cansaço as consomem,
e as deixa ali, paradas.

Muito poucas encontramos,
lá no final do caminho,
estas olham para traz,
e olham os que ficaram,
e se sentem vencedores,
venceram tudo que há,
o medo e o cansaço,
e quando olham pra frente,
vêem uma nova estrada,
se enchem de uma coragem,
a coragem renovada,
se enchem de nova energia,
energia desdobrada,
e novamente começam,
uma nova caminhada.

(Autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela saúde, sabedoria, paciência e perseverança concedida durante a caminhada.
- A minha noiva Helen B. Reig pela atenção, amor, carinho e dedicação dada nos momentos difíceis e por ser o maior e melhor presente que a vida me deu.
- Aos pais por terem me concedido à vida e durante esta proporcionado grandes momentos de alegria e por terem me concedido a maior das heranças a educação.
- Aos irmãos pela amizade, amor e companheirismo.
- Aos amigos que apesar da distância jamais se esqueceram dos laços de amizade.
- Aos mestres pela atenção, dedicação, amizade e excelência no ensino.
- Ao professor César Franco, pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório.
- Aos amigos do LSI, pela amizade.

➤ ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Objetivos.....	01
1.1.1 Objetivo Geral.....	01
1.1.2. Objetivos específicos.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
2.1. Petróleo.....	03
2.2. Hidrólise dos Sais de Mg e Ca.....	04
2.3 Ácidos Naftênicos.....	09
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.1. Materiais.....	10
3.2. Titulação potenciométrica.....	11
3.3. Sistema Operacional.....	12
3.4. Programa Computacional BEST7 e SPE.....	13
3.5. Espectroscopia de Infravermelho.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1. Titulação do Ácido Naftênico.....	16
4.2. Titulação do sistema Ácido Naftênico – Cálcio.....	17
4.3. Titulação do sistema Ácido Naftênico – Magnésio.....	19
4.4. Caracterização.....	18
4.5. Considerações Gerais.....	23
6. CONCLUSÃO.....	24
5. ANEXO.....	25
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

RESUMO

O aumento da oferta de petróleo com alto conteúdo de impurezas torna o processamento oneroso devido à corrosão nos condensadores de topo. É conhecido que a combinação dos ácidos naftênicos e sais cloreto de cálcio e magnésio causam sérios problemas nas operações de refino. Os ácidos naftênicos estimulam a produção de cloretos que ao ser exposto ao calor e água formam ácido clorídrico como um produto paralelo causando corrosão severa nos equipamentos de topo. Nossos resultados indicaram que o ácido naftênico não contribui na hidrólise dos íons metálicos mas age cooperativamente coordenando-os e conseqüentemente liberando prótons para formar o ácido clorídrico. Nesse trabalho avaliou-se a coordenação dos ácidos naftênicos com íons metálicos: $Mg(II)$ e $Ca(II)$ para o melhor entendimento do mecanismo da ação corrosiva pela produção de HCl . Para realizar este estudo e avaliar precisamente a ação de diversos íons metálicos, primeiramente são requeridos os estudos de equilíbrio ácido-base e o equilíbrio que envolve a complexação. Na primeira parte deste trabalho, mostramos os resultados da titulação potenciométrica do ácido naftênico, derivado do petróleo, com os íons metálicos $Mg(II)$ e $Ca(II)$, em sistema água/etanol. A coordenação do ácido naftênico com os referidos metais foi confirmada por análise de infravermelho. Observou-se a formação de três espécies ML , ML_2 e ML_3 , onde M é o íon metálico e L representa uma molécula de ácido naftênico. Na distribuição das espécies nos sistemas $Ca(II)$ e $Mg(II)$, observou-se a predominância da espécie ML_3 com constantes de equilíbrio iguais a 11,20 e 11,87 respectivamente.

O estudo foi fundamental para mostrar que os ácidos naftênicos complexam com os metais estudados, resultando na liberação de prótons e conseqüente aumento de HCl .

INTRODUÇÃO

Os óleos crus enviados as refinarias contém alguns contaminantes, e muitos podem também conter cloretos. Os cloretos podem sofrer hidrólise durante o processo de destilação formando ácido clorídrico. Óleos crus podem conter significantes concentrações de ácidos orgânicos, conhecidos como ácidos naftênicos, a combinação de ácidos naftênicos com sais metálicos pode explicar porque certos óleos causam tantos problemas nas operações de refino. Os ácidos naftênicos promovem corrosão não aquosa em temperaturas entre 200 e 300 °C¹, e como o aumento da oferta de petróleo com um teor cada vez maior de ácidos naftênicos está crescendo no mercado mundial, tornando o processamento dispendioso devido aos problemas de corrosão causados. O seguinte mecanismo de corrosão é sugerido^{2, 3, 4}:



NF = grupo naftênico (ciclopentano, ciclohexano e seus derivados alquil).

Neste trabalho foi avaliado a coordenação dos ácidos naftênicos com íons metálicos: Mg(II) e Ca(II) visando elucidar o mecanismo da ação posterior de prótons na produção de HCl e conseqüentemente na corrosão de sistemas de topo. Para realizar este estudo e avaliar precisamente a ação de diversos íons metálicos, são requeridos os estudos de equilíbrio ácido-base, pK_a dos ácidos naftênicos e o equilíbrio que envolve a complexação destes. Neste trabalho mostraremos a titulação potenciométrica do ácido naftênico derivado do petróleo com os íons metálicos Mg(II) e Ca(II) e também sua caracterização através de espectroscopia de infravermelho.

1.1. Objetivo

1.1.1. Objetivo Geral

- Avaliar a coordenação dos ácidos naftênicos com íons metálicos: Mg(II) e Ca(II) para o melhor entendimento da ação dos ácidos naftênicos sobre a hidrólise dos sais de Ca (II) e Mg (II), produção de HCl e conseqüente corrosão em sistemas de topo.

1.1.2. Objetivos Específicos:

- Realizar a titulação potenciométrica do ácido puro e na presença dos íons metálicos: Mg(II) e Ca(II).

- Determinar as constantes de formação dos complexos formados utilizando o programa computacional Best 7.
- Confirmar a formação dos complexos pela técnica espectroscopia de infravermelho.
- Relacionar com os dados de hidrólise e formação de HCl.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Petróleo.

O petróleo (do latim petrus, pedra e oleum, óleo), no sentido de petróleo bruto⁵, é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro⁶. É considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. O petróleo é um produto de grande importância mundial, principalmente como fonte de energia. É difícil determinar alguma coisa que não dependa direta ou indiretamente dele. O petróleo bruto possui em sua composição uma variedade de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas os óleos crus. A distribuição destes percentuais de hidrocarbonetos é que define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo. Alguns dos petróleos existentes são:

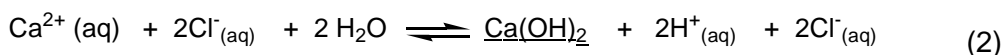
Parafínicos, quando existe predominância de hidrocarbonetos parafínicos; naftênicos, quando existe predominância de hidrocarbonetos naftênicos; mistos, quando possuem misturas de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com propriedades intermediárias, de acordo com maior ou menor percentagem de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, também existem os aromáticos, que ocorre quando existe predominância de hidrocarbonetos aromáticos. Este tipo de petróleo é raro⁷.

A origem do petróleo é bastante polêmica, existindo teorias orgânicas e inorgânicas⁷, todavia a mais conhecida é que sua origem esta ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton - organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros - causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias. Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo. Ao contrário do que se pensa o petróleo não permanece na rocha que foi gerado - a rocha matriz - mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar⁶. Existem reservatórios de petróleo em diversas profundidades e os mais rasos (- 10 m que podem ser explorados por mineração) são os mais pastosos e com predominância na composição com hidrocarbonetos de cadeias carbônicas pesadas (graxas), e os mais leves em grandes profundidades (na faixa de - 2.500 m a - 5.000 m). O petróleo ocorre em muitas partes do mundo: extensos depósitos têm sido encontrados no golfo Pérsico,

nos Estados Unidos, no Canadá, na Rússia (nos Urais e na Sibéria ocidental), na Líbia, no delta do rio Níger, na Venezuela, no golfo do México e no mar do Norte⁷.

2.2. Hidrólise dos Sais de Mg e Ca.

No entanto os petróleos que chegam às refinarias além do hidrocarboneto contém impurezas, tais como, ácidos orgânicos, compostos de enxofre, salmoura, sílica e argila. Esses contaminantes são oriundos das reservas naturais onde se originam, e na unidade de processamento da refinaria tornam os meios corrosivos, a depender das temperaturas, pressões, concentrações, pH, e dos materiais dos equipamentos e tubulações. A salmoura emulsificada no petróleo contém os seguintes sais de cloretos inorgânicos, tais como, 4 a 10% CaCl_2 (cloreto de cálcio), 10 a 15% MgCl_2 (cloreto de magnésio), e 75 a 86% NaCl (cloreto de sódio), os quais expostos ao calor e água sofrem uma reação química (hidrólise) formando ácido clorídrico e um co-produto. A primeira reação de produção do ácido clorídrico (HCl) ocorre na fase aquosa na dessalgadora, onde os sais de Mg (II) e Ca (II) estão dissolvidos. Os cloretos MgCl_2 e CaCl_2 são sais de um ácido forte, HCl , e bases fracas de hidróxido de magnésio $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ e hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ respectivamente. Conseqüentemente esses sais se hidrolisam e formam HCl através das seguintes reações ¹:



Essa solução ácida de $\text{HCl}_{(\text{aq ou l})}$ que não é removida na dessalgadora é arrastada com o petróleo para a segunda bateria de preaquecimento e ao chegar na torre evapora, passando ao estado gasoso $\text{HCl}_{(\text{g})}$, devido à alta temperatura e a baixa pressão, indo então para o sistema de topo da torre onde se condensa, junto com as frações leves de hidrocarbonetos leves, gás sulfeto de hidrogênio e vapor de água. As partes superiores da Torre de Pré-fracionamento, da Torre Atmosférica e da Torre de Vácuo, fazem parte dos chamados Sistemas de Topo, isto é, um sistema de resfriamento, onde ocorrem as condensações das frações leves de hidrocarbonetos e do vapor de água. Cada sistema de topo é composto pela região superior da torre, tubulação de saída superior da torre e suas derivações, condensadores de calor, e vaso acumulador de topo. Ao saírem pelo topo de cada torre essas frações vão para os condensadores de calor de seus respectivos sistemas para se condensarem. Ao entrarem nos primeiros condensadores de calor do

Figura 1 – Fluxograma de processo de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo.

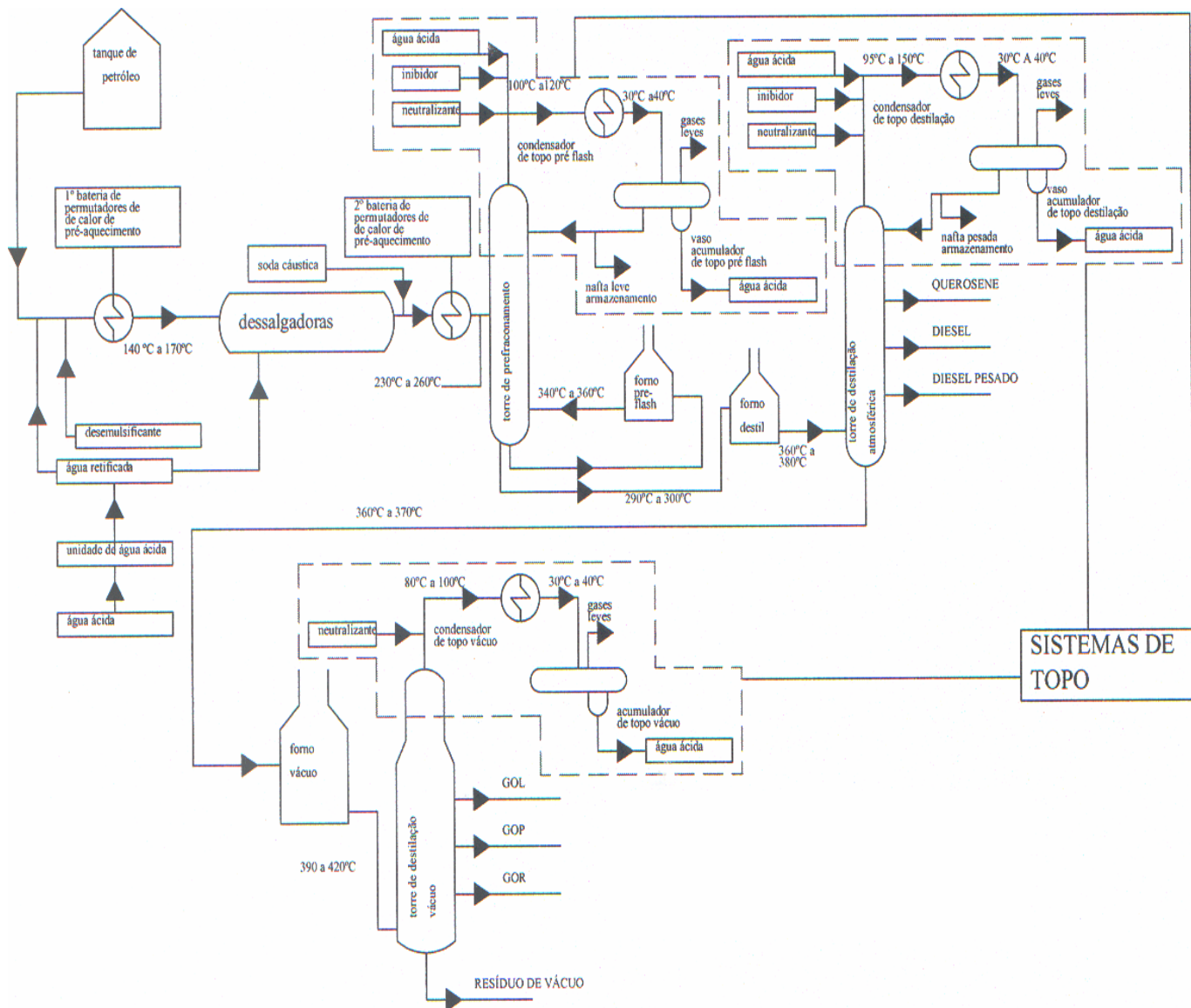
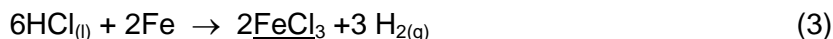
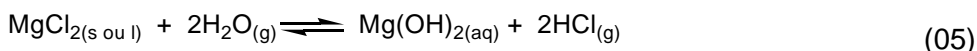
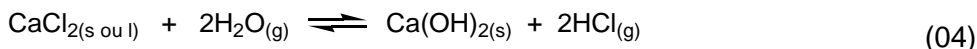


Figura 1 – Fluxograma de processo de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo.

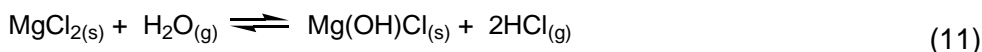
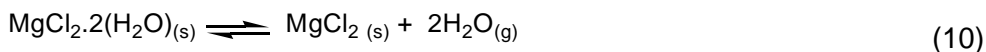
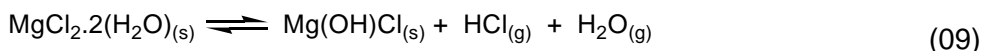
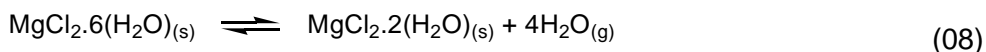
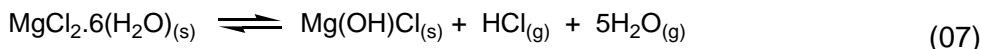
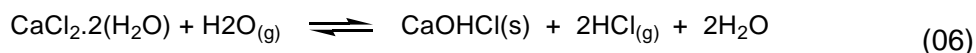
No início da condensação o que há é formação de gotículas de água, assim essa é uma região crítica quanto a ataque corrosivo, pois o gás $\text{HCl}_{(g)}$ não é corrosivo, mas após condensar ataca o ferro presente no aço carbono conforme a reação eletroquímica {3}. O cloreto férrico (FeCl_3) como tem pouca aderência na superfície do aço é carregado no fluxo, não sendo observado na inspeção visual. A reação é a seguinte:



A segunda reação de produção do HCl envolve os sais de MgCl_2 e CaCl_2 não removidos pela dessalgadora, e ocorre com o vapor de água. As literaturas de processos de refino não especificam exatamente essas reações, a referência¹ descreve que ocorre na torre onde se injeta vapor de água na sua região inferior para retificação. Os sais de CaCl_2 e MgCl_2 são compostos não estáveis, e em temperaturas de 371°C , 95% do MgCl_2 , 15% do CaCl_2 hidrolisam para HCl e o NaCl é termicamente estável nessas temperaturas, assim a sua hidrólise produz muito pouco HCl. As reações de hidrólise desses sais são as seguintes:



As reações {4}{5} são as mais comuns mostradas pela literatura, mas recentemente, em setembro de 2005, a Universidade de Alberta do Canadá apresentou uma pesquisa¹, mostrando que outras reações ocorrem, tais como:



Os co-produtos da reação de hidrólise são óxidos metal-cloreto e hidróxidos, que causam corrosão no sistema de baixo, bloqueio e problemas de degradação do catalisador. A fração de cloretos não envolvida na produção de ácido clorídrico vai com o resíduo do óleo e forma metal-hidroxi-cloretos que são estáveis⁸ em temperaturas excessivas a 350°C . A fração de sais que sofrem hidrólise determinam a quantidade de ácido clorídrico

produzido, e subsequentemente determinam à extensão dos danos causados nos condensadores de topo. A fração de hidrólise é também dependente de outros contaminantes, que também existem no petróleo. Os ácidos naftênicos são importantes contaminantes, que conforme gráfico abaixo pode se ver causa um aumento na taxa de cloretos acumulados em uma ordem de magnitude⁹.

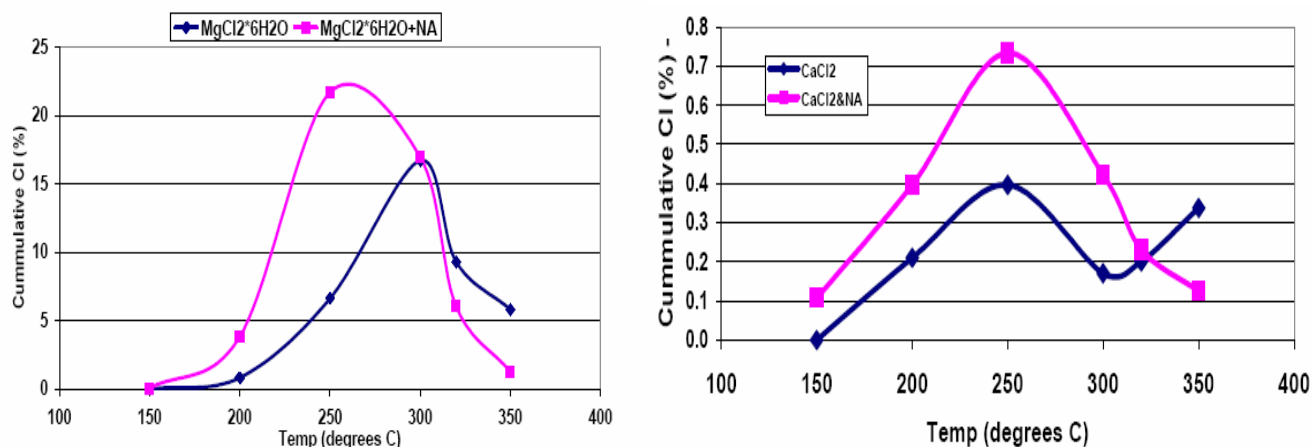


Figura 2 – Efeito do ácido naftênico sobre os sais $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ em óleo paraflex.

A combinação de ácidos naftênicos com sais metálicos explica porque certos petróleos causam tantos problemas nas operações de refino. Ácidos naftênicos promovem corrosão não aquosa em temperaturas entre 200 e 300°C¹⁰, e promovem corrosão ácida na fase aquosa do sistema de baixo em temperaturas abaixo de 100°C. Equipamentos dessalgadores de petróleo são projetados para remover os cloretos inorgânicos, mas não são projetados para extração dos cloretos orgânicos, sendo assim esses últimos são arrastados com a fase óleo que sai pela parte superior da dessalgadora, porém as dessalgadoras não são 100% eficientes e alguns sais permanecem no petróleo juntamente com ácidos naftênicos indo para a torre de destilação, podendo causa danos severos.

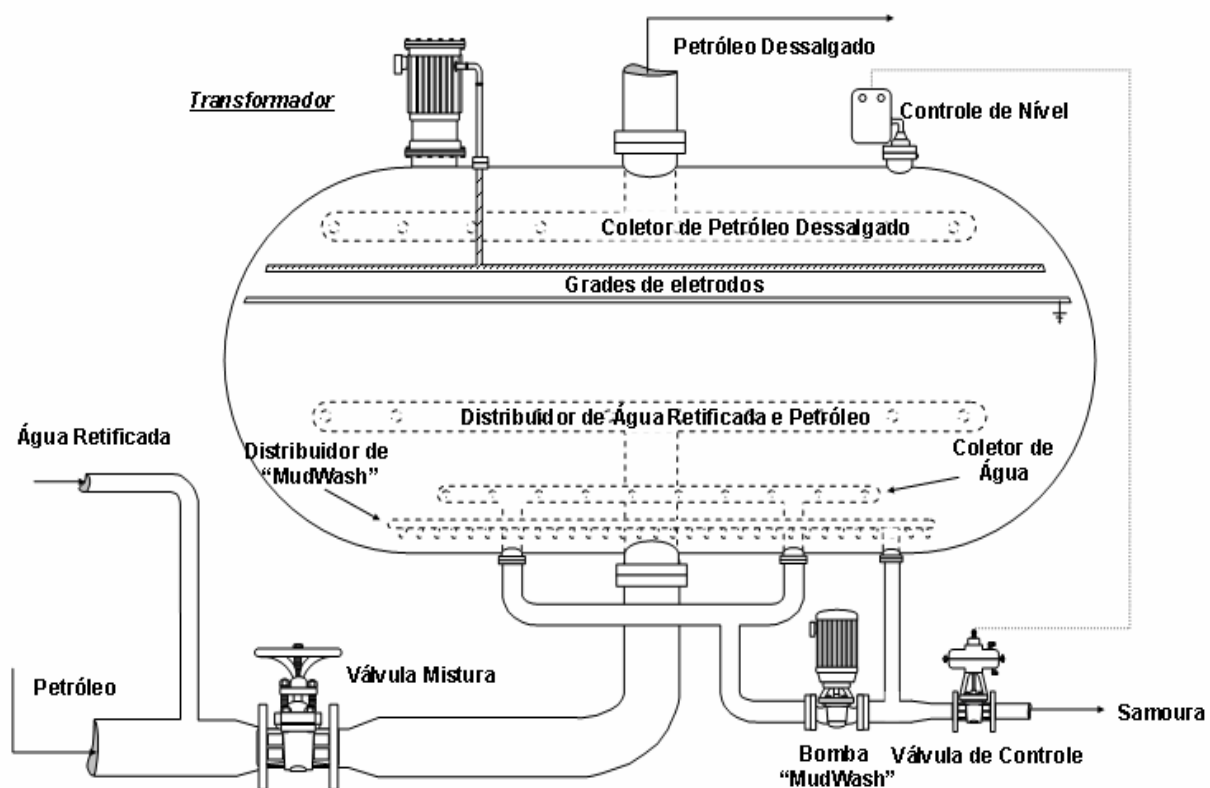


Figura 3 – Dessalgadora: Onde ocorre a primeira reação de produção do ácido clorídrico (HCl).

2.3. Ácidos Naftênicos

O aumento da oferta de petróleo, com teor cada vez maior de ácidos naftênicos, está crescendo no mercado mundial, tornando o processamento dispendioso devido aos problemas de corrosão causados. Propriedades físicas e químicas dos ácidos naftênicos como corrosividade, massa molar, ponto de ebulição e Temperatura dependem da natureza e da fonte de óleo cru, contudo os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos que estão presentes em muitos óleos crus, especialmente nos petróleos provenientes da Califórnia, Venezuela, Leste Europeu, Rússia e China. Embora exista menor quantidade de outros ácidos orgânicos, os ácidos principais são estruturas de anel saturado com um único grupo carboxila¹¹ Sua fórmula geral pode ser escrita como $R(CH_2)_nCOOH$, onde o R usualmente é um anel de ciclohexano. Ácidos de maior massa molar podem ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$) e também policíclicos¹².

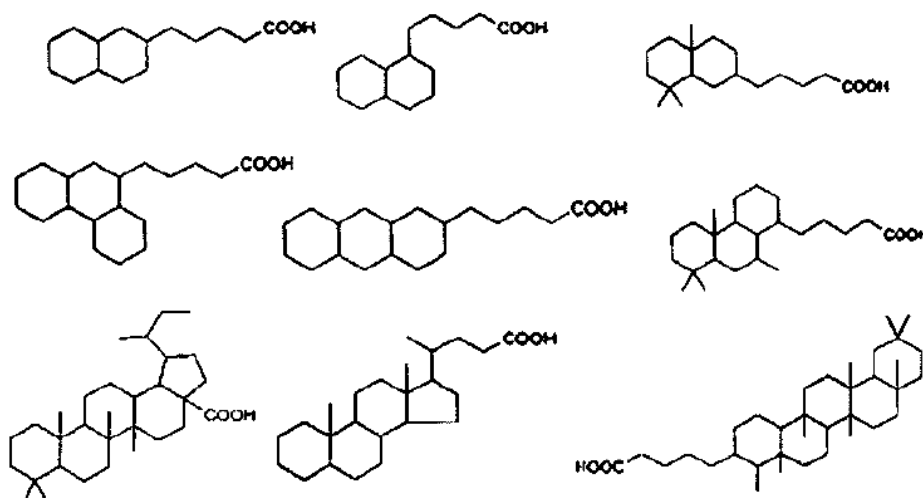


Figura 4 – Exemplo de estruturas de ácidos naftênicos encontrados no petróleo¹³

Alguns autores^{2, 3, 4} sugerem uma reação típica para a corrosão de ácidos naftênicos envolvendo metais podendo ser visualizado através da seguinte reação:



onde a disponibilidade de um grupo carboxílico pode favorecer a complexação dos metais resultando em íons H^+ provenientes do ácido naftênico e Cl^- provenientes dos sais contidos no petróleo. Visando contribuir para a solução do problema estamos estudando o mecanismo de corrosão por ácidos naftênicos, para isso é necessário antes caracterizar o seu equilíbrio ácido-base e os equilíbrios envolvendo complexação com os íons metálicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os reagentes grau de pureza P.A, foram obtidos comercialmente e usados sem nenhum tratamento prévio. As soluções estoque de Ca(II) e Mg(II) com concentração em torno de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas com água bidestilada e fervida a partir dos seguintes sais: $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Vetec Química Fina LTDA), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec Química Fina LTDA) e padronizadas através de titulações com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) da Merck Chem. Co. $\sim 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, na presença Negro Cromo de Ério T (Merck Chem. Co.) Azul de variamina (Merck Chem. Co.). cada qual para o respectivo metal, utilizando solução tampão pH 10¹⁴.

A solução de KOH (Hidróxido de Potássio) padrão isenta de CO₂ usada nas titulações potenciométricas, foi preparada por diluição de ampolas Dilut-it (J.T. Baker Chemical Co.) de KOH concentrado e livre de CO₂ em concentração de 0,1 mol L⁻¹. Esta solução foi padronizada com biftalato ácido de potássio (Merck Chem. Co.), seco a 110 °C, por 2 horas, utilizando fenolftaleína (Merck Chem. Co.) 1% em etanol (Merck Chem. Co.) como indicador. O HCl (ácido clorídrico) da synth, utilizado para calibrar o eletrodo antes de cada titulação, foi padronizado com KOH isento de CO₂ e fenolftaleína como indicador. Em todas as titulações envolvidas para a determinação da massa molar média dos ácidos naftênicos manteve-se a força iônica (μ) constante em 0,1 mol L⁻¹ adicionando-se KCl (cloreto de potássio) da Vetec Química Fina LTDA. A mistura de ácidos naftênicos utilizado neste trabalho foi obtida através de doação da empresa Miracema Nuodex e possui nome comercial de Liovac-255. Todas as titulações foram feitas em atmosfera inerte, utilizando-se para isso gás argônio comprimido da White Martins S.A.

3.2. Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi empregada para o desenvolvimento deste trabalho por ser uma técnica que tem sido amplamente utilizada por vários autores na determinação das constantes dos equilíbrios ácido-base e de complexação de íons metálicos com diversos ligantes. A principal vantagem da utilização desta técnica é por se tratar de um estudo em solução. A titulação potenciométrica consiste em adicionar uma base padronizada (em incrementos determinados) à solução experimental contendo o ligante, na presença e na ausência dos íons metálicos. Os valores das constantes de equilíbrio (de protonação e complexação) são calculadas através da análise dos valores obtidos das curvas de titulação, dos valores de pH versus volume de base adicionada.

Após a obtenção das curvas de titulação potenciométrica (pH *versus* volume de base), faz-se o tratamento dos resultados utilizando um programa computacional que compare os valores calculados de pH com os valores experimentais para todos os pontos das curvas. O programa deve variar as constantes minimizando as diferenças de pH calculadas e pH medidas até um erro mínimo. Os dados também podem ser calculados através de métodos matemáticos, o que requer maior tempo. Neste trabalho utilizou-se o programa computacional BEST7, para determinar as quantidades molares dos grupos ácidos, bem como para calcular os valores das constantes de protonação e complexação com os íons metálicos¹⁶.

3.3. Sistema de Titulação Potenciométrica

As titulações potenciométricas foram realizadas em um sistema de célula de titulação de vidro termostatzado (com parede dupla), selada e sob atmosfera inerte (com gás argônio lavado com solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, para eliminar o CO₂ do sistema) de acordo com a figura abaixo.

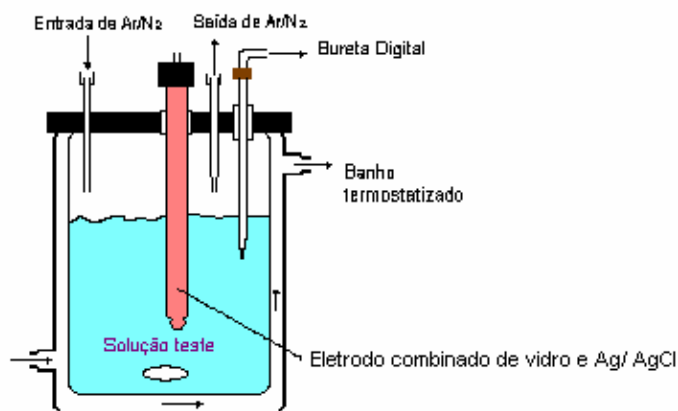


Figura 3 – Sistema utilizado na titulação potenciométrica.

Como agente titulante utilizou-se a solução padrão de KOH com concentração em torno de 0,1 mol L⁻¹. A temperatura foi mantida constante a 25 °C ± 0,1 °C, através de um banho termostatzado (Microquímica Equipamentos LTDA). Para o sistema de medida de pH utilizou-se um pHmetro da marca CORNING modelo 350 equipado com um eletrodo combinado de vidro e Prata – Cloreto de prata (Ag/AgCl), o sistema foi calibrado com uma solução diluída de ácido clorídrico (HCl) para ler diretamente -Log[H⁺]. A precisão do pHmetro foi de três casas decimais. O agente titulante foi adicionado em alíquotas de 0,02 a 0,05 mL utilizando uma bureta digital DCB 5000 da Boeckel. Periodicamente o sistema foi calibrado através da titulação de uma solução diluída de HCl (1,0X10⁻² mol L⁻¹) para verificar a inclinação da curva de titulação, e antes do início de cada titulação, o pH de uma alíquota de solução de HCl (aproximadamente 1,0X10⁻² mol L⁻¹) é medido: a diferença entre o pH lido no pHmetro e o valor calculado através da concentração de H⁺ da solução diluída de HCl é fornecida ao programa durante os cálculos das constantes de equilíbrio. Os cálculos das constantes de protonação, e das constantes de complexação são determinados com a ajuda do programa computacional BEST7 e as curvas de distribuição de espécies são obtidas com o auxílio dos programas SPE e SPEPLOT¹⁶.

3.4. Programa Computacional BEST7 e SPE.

O programa computacional BEST7 calcula as constantes de protonação dos ligantes e as constantes de equilíbrio dos complexos formados com os metais, como também as concentrações dos ligantes presentes e das espécies formadas. O valor inicial das constantes desconhecidas é obtido através da comparação com os valores das constantes conhecidas de substâncias semelhantes já estudadas (da literatura)¹⁹. O arquivo de entrada do programa consiste de: a) o volume inicial da solução; b) os valores conhecidos das constantes de protonação dos ligantes e dos valores aproximados das constantes dos complexos; c) as concentrações dos ligantes, metais, KOH (agente titulante) e d) os valores de pH em função dos volumes de KOH (valores experimentais obtidos na titulação). Este programa utiliza o método dos mínimos quadrados para minimizar as diferenças entre os valores de pH calculados e pH experimentais, (ajuste não linear da curva de titulação)¹⁶ variando os valores das constantes de equilíbrio que se quer determinar, minimizando o erro (as diferenças entre os valores de pH calculados e os valores experimentais)¹⁶.

3.5. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia é o processo instrumental de medição baseado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético. A porção do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm e, acima desse limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e das microondas), a radiação é chamada infravermelha (IV).

O objetivo da espectroscopia de absorção no IV é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido. Basicamente, o termo espectroscopia tem sido utilizado para designar métodos analíticos em que se estuda a interação de radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas.

Vários modelos são propostos para explicar o comportamento vibracional das moléculas, porém, nenhum deles é tão eficiente quanto o da bola-mola. De acordo com este modelo, os átomos são representados por bolas de tamanho variável, ao passo que as ligações são descritas como molas com elasticidades diferentes. Uma molécula só estaria na posição estática a 0 K. Em qualquer temperatura diferente, existe o movimento vibracional, representado por vários estágios de estiramento da “mola”, nos limites dos estiramentos máximo e mínimo. Estas vibrações e seus respectivos estados de estiramento dependem fundamentalmente dos tipos de átomos envolvidos (“tamanho das bolas”) e da força de ligação (“força da mola”). Dependendo dos fatores citados, cada vibração apresenta uma energia característica, denominada energia vibracional. Além da abordagem baseada no movimento de alongação da “mola”, porém, o fenômeno pode ser estudado de outra maneira. Existem outros tipos possíveis de vibrações, cada um deles com energia própria e, portanto, apto a absorver fótons com número de ondas diferentes.

Alguns exemplos de vibrações de um grupo $-\text{CH}_2$ são o estiramento assimétrico (3.080 cm^{-1}), o estiramento simétrico (3.010 cm^{-1}), a deformação (1.415 cm^{-1}), o rock (720 cm^{-1}) e o waggin (1.200 cm^{-1}). O grupo $-\text{CH}_3$ pode apresentar vibrações do tipo estiramento em fase (2.870 cm^{-1}), deformação fora de fase (1.463 cm^{-1}), deformação em fase (1.378 cm^{-1}), torção (variável) e rock (variável). Mesmo moléculas das mais simples

podem produzir espectros extremamente complexos. Embora o espectro no IV seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos originam bandas mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção de informações úteis para a identificação de estruturas, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas. Os espectros de IV, em conjunto com outros dados espectrais, são úteis para a determinação das estruturas de moléculas¹⁷.

Os espectros de infravermelho obtidos neste trabalho foram realizados na central de análises em um aparelho da Bomem-Michelson MB-102. As amostras sólidas foram dispersadas em discos do KBr e as líquidas colocadas entre placas de KBr.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Titulação Sistema Ácido Naftênico

Como os ácidos naftênicos são uma mistura de diversas estruturas bem semelhantes, os mesmos possuem massa molar média variável. Assim sendo, o primeiro passo para o estudo de equilíbrio é a determinação de uma constante de associação média para o grupo carboxílico desses ácidos. Os dados experimentais da titulação potenciométrica do ácido naftênico estão representados na Figura 4. Observa-se uma região tamponada longa, entre pH 6,5 e 7,5, cujo pK_a médio calculado foi 7,10.

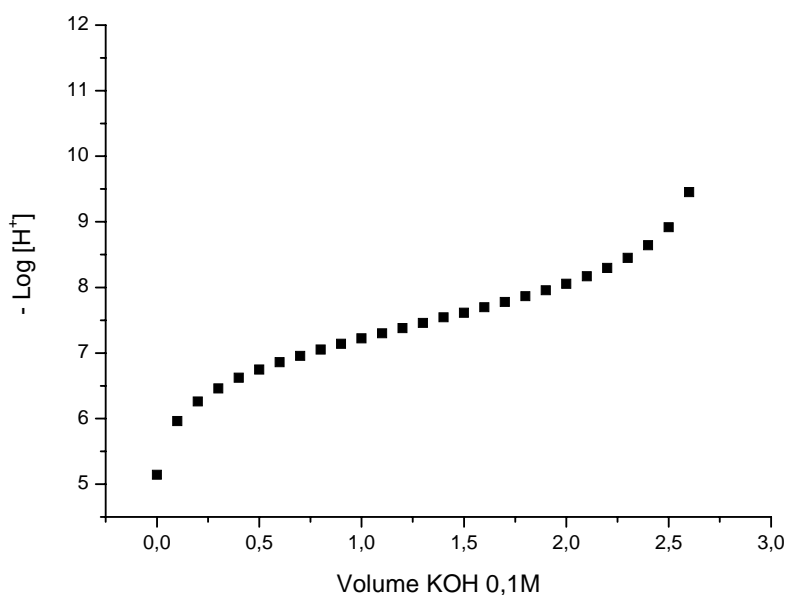


Figura 4 – Curva de titulação do ácido naftênico com KOH 0,1 mol L⁻¹.

Adicionalmente, os dados potenciométricos possibilitaram calcular a massa molar média desses compostos, o valor encontrado foi 238,31 g/mol.

Uma vez determinada a massa molecular média e o número de mols de grupos carboxílicos do ácido naftênico as titulações envolvendo metais puderam ser interpretadas para se calcular as constantes de equilíbrio químico dos ácidos naftênicos com íons metálicos. O primeiro metal a ser utilizado foi o cálcio e em seguida o Magnésio.

4.2. Titulação do sistema Ácido Naftênico – Cálcio

As titulações com cálcio foram realizadas com solução de Ca^{2+} $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, esta solução foi preparada com $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e padronizadas com EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ tendo como indicador murexida. Utilizou-se 20 mL ($0,07580 \text{ mmol}$) de ácido naftênico $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 5 mL ($0,04150 \text{ mmol}$) de solução de Ca^{2+} $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 25 mL de solução etanol água 70:30. A correção do potencial hidrogênionico é feita com solução de ácido clorídrico $9,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e a titulação com KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, todas as titulações envolvendo o cálcio foram feitas sem o uso de eletrólito suporte cloreto de potássio (KCl), a 25°C e em atmosfera de argônio.

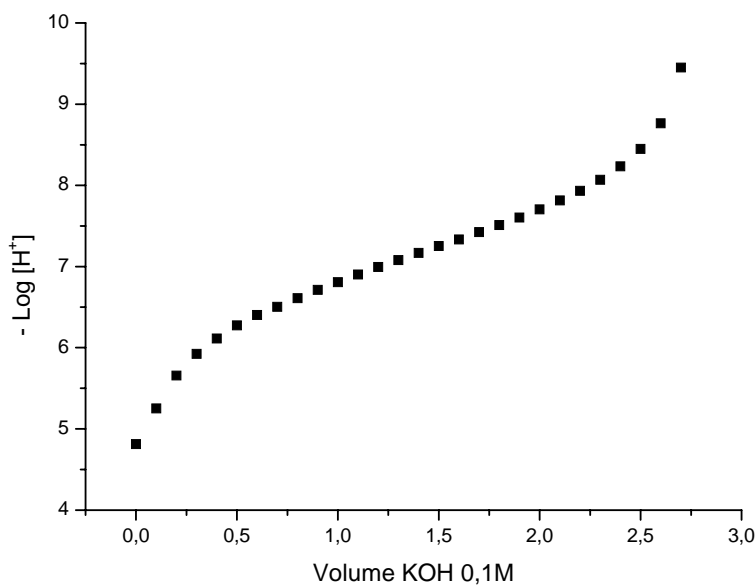


Figura 5 – Curva de titulação do sistema Ácido Naftênico - Cálcio com KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas titulações envolvendo o cálcio não se observou a formação de precipitado, como pode ser observado no gráfico acima. Com os dados experimentais das titulações e com o auxílio do programa Best7 foram calculadas as constantes de associação do íon cálcio com o ácido naftênico: associações de uma, duas e três moléculas de ácido naftênicos, formando as espécies: CaL , CaL_2 e CaL_3 , respectivamente. Os valores das constantes de equilíbrio e os valores do pH onde elas tem um máximo de formação estão presentes na Tabela 1. Observou-se a predominância da espécie CaL_3 e apresenta sua

maior porcentagem de formação de 88.1% em pH 9.0 e em valores de pH acima de 8.0 ocorre a formação de uma espécie hidróxida. A espécie CaL é formada em valores de baixo pH, tendo sua máxima formação em pH 5.5 com 35%.

Tabela 1 – Constantes de equilíbrio do ácido naftênico e cálcio.

Espécies	$\log K_H^n$	% _{max}	pH _{max}
CaL	3,93	35,00	5,80
CaL ₂	7,60	30,00	6,50
CaL ₃	11,20	85,00	8,50
CaL ₂ (OH)	-7,45	40,60	>12

A seguir encontram-se as expressões das constantes de equilíbrio do ácido naftênico e cálcio.

$$\text{CaL} = [\text{CaL}] / [\text{Ca}] \cdot [\text{L}], \quad \text{CaL}_2 = [\text{CaL}_2] / [\text{Ca}] \cdot [\text{L}]^2, \quad \text{CaL}_3 = [\text{CaL}_3] / [\text{Ca}] \cdot [\text{L}]^3$$

$$\text{CaL}_2(\text{OH}) = [\text{CaL}_2(\text{OH})] / [\text{Ca}] \cdot [\text{L}]^2 \cdot [\text{H}^+]$$

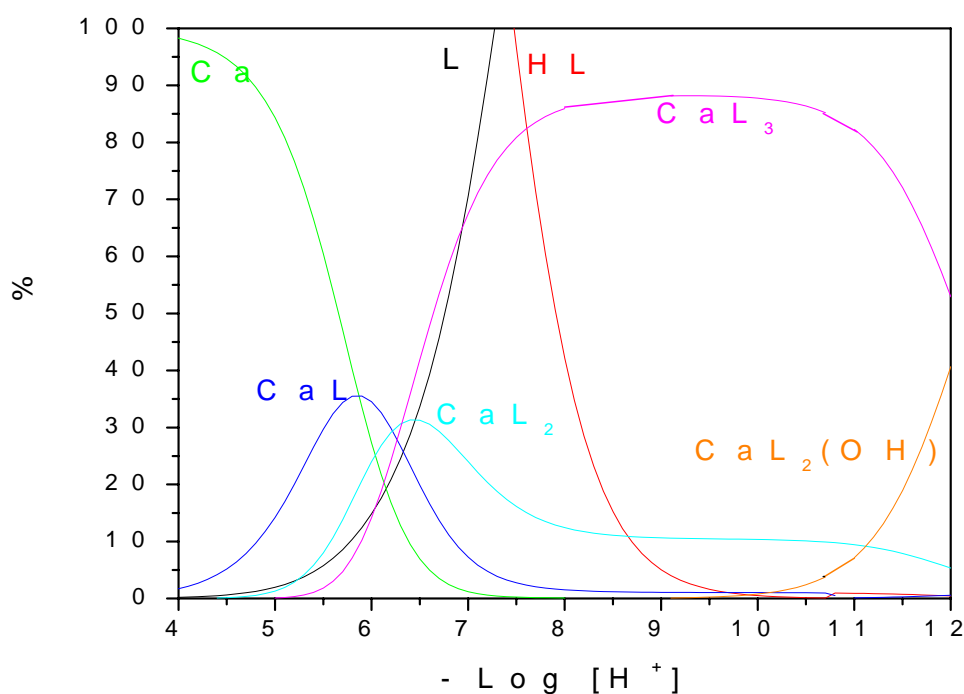


Figura 6 – Gráfico de distribuição de espécies Ácido Naftênico – Cálcio.

4.3. Titulação do sistema Ácido Naftênico – Magnésio

As titulações com magnésio foram realizadas com solução de Mg^{2+} 10^{-2} mol L^{-1} (Figura 7). Esta solução foi preparada com $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e padronizadas com EDTA 0,01 mol L^{-1} , tendo como indicador Ério T. Utilizou-se 30 mL (0,1137 mmol) de ácido naftênico $3,79 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} , 5 mL de solução de Mg^{2+} $8,65 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} e 15 mL de solução etanol água 70:30. A correção do potencial hidrogênionico é feita com solução de ácido clorídrico diluído. Todas as titulações envolvendo o Magnésio foram feitas sem o uso de eletrólito suporte cloreto de potássio (KCl) a 25°C e em atmosfera de argônio.

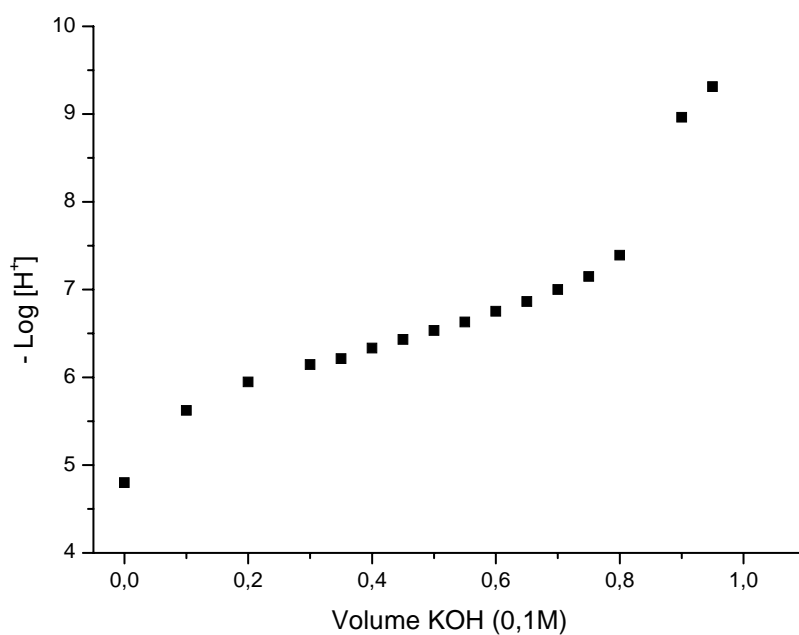


Figura 7 – Curva de titulação do sistema Ácido Naftênico - Magnésio com KOH 0,1 mol L^{-1} .

Nas titulações envolvendo o magnésio observou-se a formação de precipitado em pH acima de 9 e o experimento foi interrompido. Com o término das titulações e com o auxílio do programa BEST7 obteve-se o gráfico de distribuição de espécies do Ácido Naftênico – Magnésio e suas respectivas constantes de equilíbrio figura 7. Observou-se que ocorre a formação de 3 espécies: MgL , MgL_2 e MgL_3 , as constantes de equilíbrio e pH estão presentes na tabela 2 observou-se a predominância da espécie MgL_3 com 70% de formação em pH 8,0, esta decresce em valores de pH elevados onde é formada uma

espécie hidróxida. As titulações envolvendo o magnésio foram feitas sem a adição de eletrólito suporte (KCl) devido a variação de pH ter se apresentado estável durante a adição da base (KOH).

Tabela 2 – Constantes de equilíbrio do ácido naftênico e magnésio.

Espécies	$\log K_H^n$	% _{max}	pH _{max}
MgL	3,95	27,00	5,75
MgL ₂	7,94	30,00	6,20
MgL ₃	11,87	70,00	8,00
MgL(OH)	-7,95	98,80	>12,00

A seguir encontram-se as expressões das constantes de equilíbrio do ácido naftênico e Magnésio.

$$\text{MgL} = [\text{MgL}] / [\text{Mg}].[L], \quad \text{MgL}_2 = [\text{MgL}_2] / [\text{Mg}].[L]^2, \quad \text{MgL}_3 = [\text{MgL}_3] / [\text{Mg}].[L]^3$$

$$\text{MgL(OH)} = [\text{MgL(OH)}] / [\text{Mg}].[L].[H^+]$$

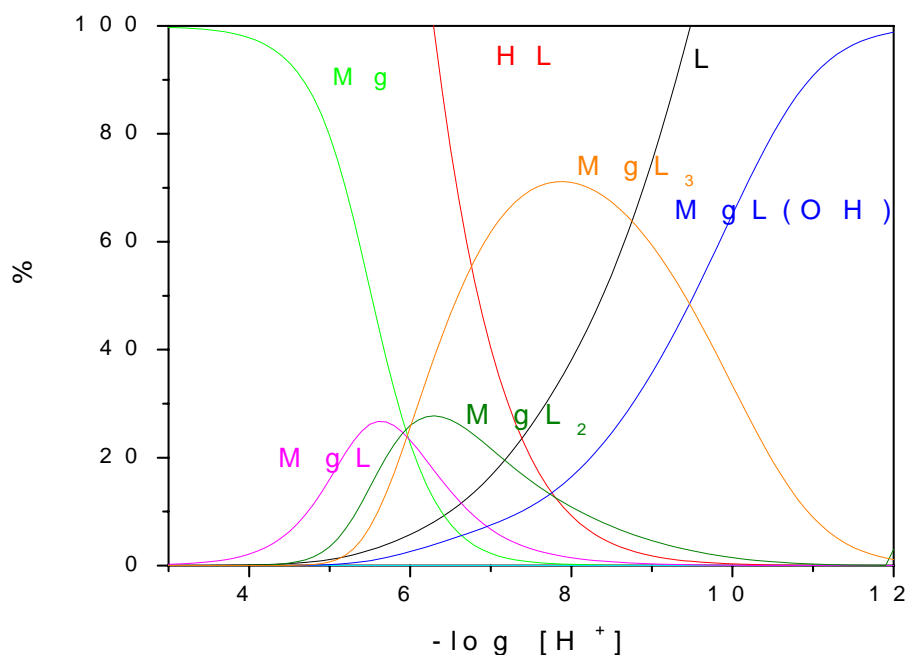
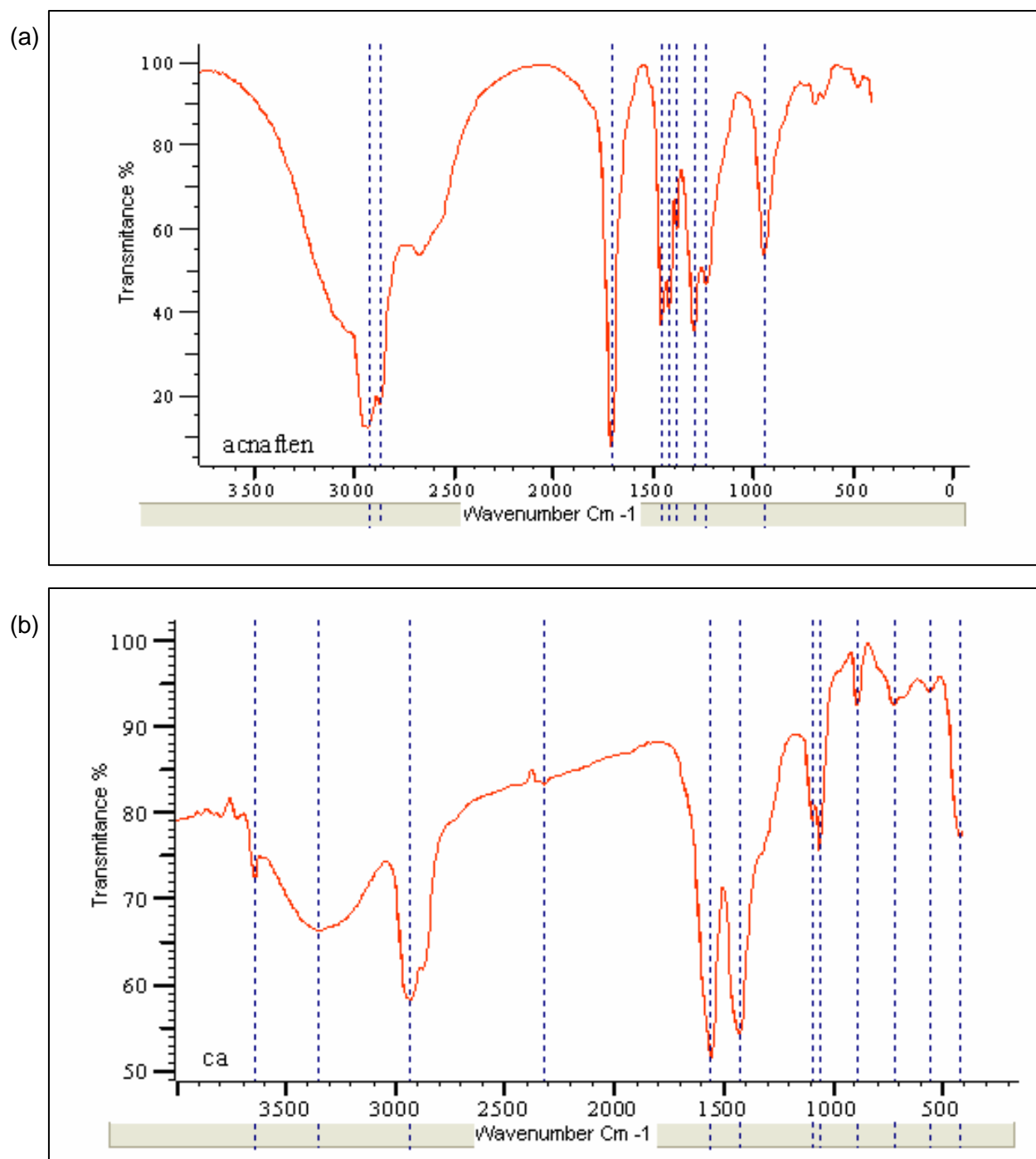


Figura 8 – Gráfico de distribuição de espécies Ácido Naftênico – Magnésio.

4.4. Caracterização

A seguir encontram-se os espectros de infravermelho obtidos do ácido naftênico puro, naftanato de Ca^{II} e naftanato de Mg^{II} ,



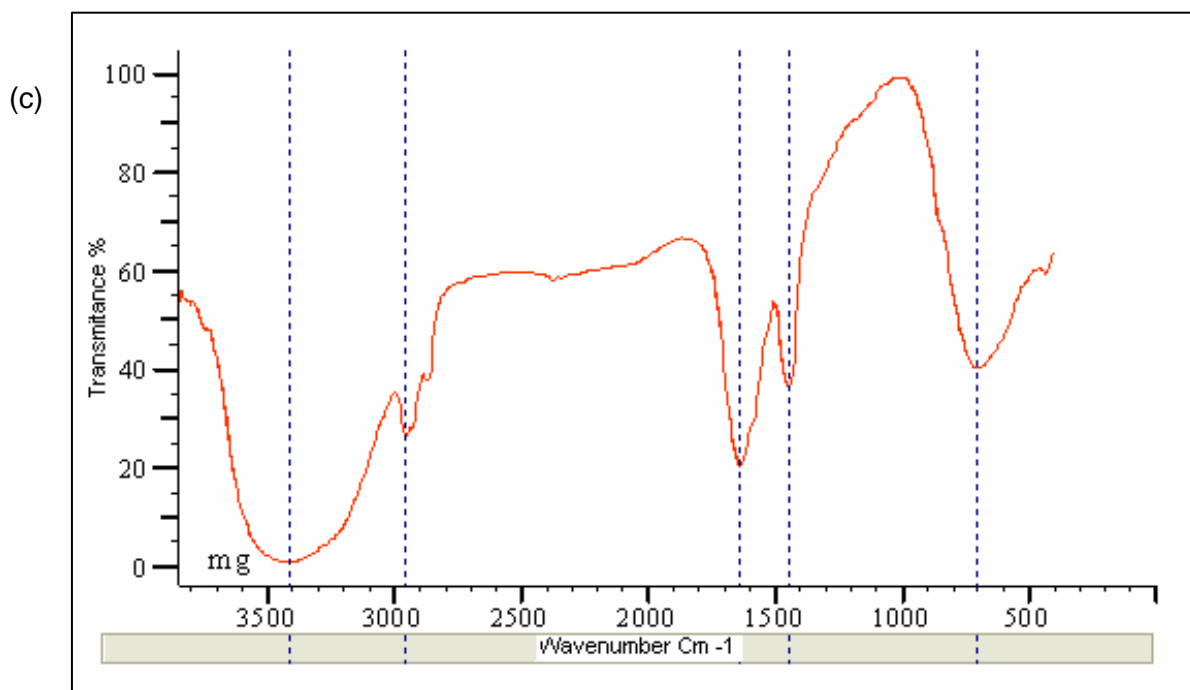


Figura 9 – Espectros de infravermelho do (a) Ácido Naftênico puro; (b) Naftanato de Ca^{II} ; (c) Naftanato de Mg^{II} .

Após a obtenção dos espectros de Infravermelho (IV) ao observar-se o espectro referente ao ácido naftênico espectro (a), a característica mais visível é a banda em 1706 cm^{-1} referente à banda ν ($\text{C}=\text{O}$). Contudo podemos observar se houve ou não a complexação do ácido naftênico observando esta banda, pois quando coordenado o grupo carboxílico pode deslocar-se no espectro de (IV) tanto para regiões da mais alta energia quanto para regiões de mais baixa energia. Nos espectros de infravermelho dos sais espectros (b) e (c) a característica mais visível é a ausência, da faixa referente à banda ν ($\text{C}=\text{O}$), em 1706 cm^{-1} . Esta é uma evidência clara de que o ácido naftênico está desprotonado nestes sais, o que é confirmado pela presença de duas faixas características de vibrações do carboxilato (ν (COO) simétrico e ν (COO) assimétrico) nos espectros dos sais. Suas posições são dependentes do cátion, outra banda característica que pode ser observada nos espectros dos sais esta situada em 3400 cm^{-1} e esta refere-se a ν (OH) pertencente ao etanol, que apresenta-se como impureza, ver espectro de infravermelho do etanol em anexo.

Abaixo encontra-se a tabela contendo os comprimentos de onda vibracionais dos espectros de infravermelho e suas respectivas atribuições.

Tabela 3 – Comprimento de onda vibracional (cm^{-1}) obtidos apartir de espectroscopia de infravermelho para o ácido naftênico puro, naftanato de Ca^{II} e naftanato de Mg^{II} .

infravermelho			Atribuição
Neat acid	Ca^{II}	Mg^{II}	
640(mf)	---	---	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$
684(mf)	---	---	ibid.
939(m)	---	---	$\delta(\text{OH})$ op
1230(m)	---	---	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
1291(m)	---	---	ibid.
---	1423(F)	1443(m)	$\nu(\text{COO})\text{s}$
---	1552(F)	1631(F)	$\nu(\text{COO})\text{as}$
1706(F)	---	---	$\nu(\text{C}=\text{O})\text{as}$
2869(F)	2866(m)	2865(m)	$\nu(\text{CH})$
2900(F,I)	---	---	$\nu(\text{OH})$
2926(F)	2928(F)	2927(m)	$\nu(\text{CH})$
2952(m)	---	2954(m)	$\nu(\text{CH})$
---	3350(I)	3428(I)	$\nu(\text{OH})\text{s}$

Mf = muito fraca, f = fraca, m = media, F = Forte, I = larga

4.5. Considerações Gerais

Como já comentado anteriormente os processos de corrosão causados por hidrólise iniciam-se na dessalgadora, onde ocorre a primeira reação de produção do ácido clorídrico (HCl), esta ocorre na fase aquosa onde os sais de Mg^{II} e Ca^{II} estão dissolvidos. A segunda reação de produção do HCl envolve os sais de MgCl_2 e CaCl_2 não removidos pela dessalgadora, e ocorre com o vapor de água nos sistema de topo. Porém observou-se que os ácidos naftênicos complexam com os metais estudados liberando prótons e cloreto, esta informação pode ser correlacionada com a figura 02, a qual indica um aumento no teor de cloretos totais com a presença dos ácidos naftênicos, sendo que o aumento de cloretos ocorre devido ao ácido naftênico não contribuir na hidrólise dos íons metálicos, mas agir cooperativamente coordenando-os e consequentemente liberando prótons para a formação do ácido clorídrico.

Também observou-se que dados referentes a espectroscopia de infravermelho podem ajudar a comprovar a formação de novas espécies, neste caso demonstrando que realmente houve a formação dos complexos, o que torna esta técnica uma importante ferramenta para comprovação de novas espécies formadas.

5. CONCLUSÃO

Na distribuição das espécies do ácido naftênico com os metais trabalhados observou-se a formação das espécies ML , ML_2 , ML_3 . No caso do cálcio a espécie predominante foi da espécie ML_3 $Ca(ACNF)_3$ em 85,0% em pH 8,5 com uma constante de equilíbrio de 11,20. O Magnésio apresenta sua maior porcentagem de formação a espécie ML_3 $Mg(ACNF)_3$ em 70,0% em pH 8,0 com constante de equilíbrio de 11,87. Os dados obtidos até agora mostram que o estudo do equilíbrio químico dos ácidos naftênicos em sistema etanol/água é viável e que valores de pK_a e massa molar média podem ser estimados de forma satisfatória. Constatou-se que os ácidos naftênicos complexam com os íons metálicos estudados liberando prótons e cloreto, sugerindo deste modo que o ácido naftênico não contribui na hidrólise dos íons metálicos, mas age cooperativamente coordenando-os e consequentemente liberando prótons para formar o ácido clorídrico, sendo que este é um dado novo e importante para o estudo da corrosão nas refinarias de petróleo.

6. ANEXO

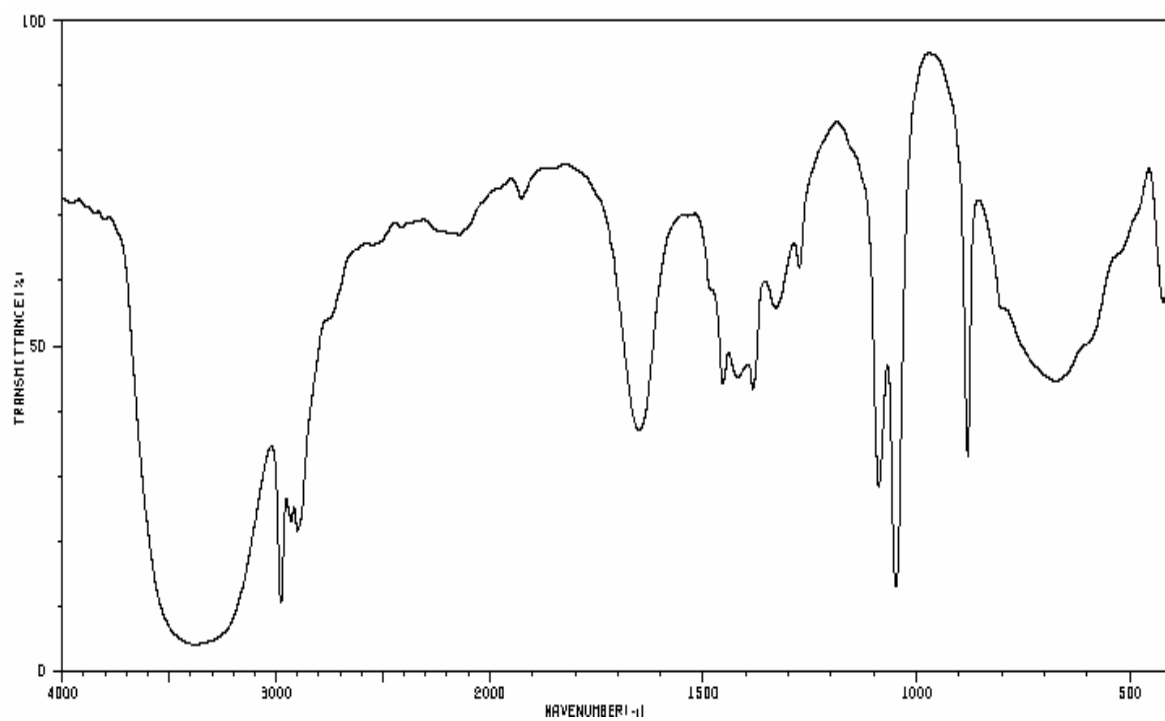


Figura 10 – Espectro de infravermelho do etanol em filme líquido¹⁸.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Eaton P^a Gray M. R.^b, Le T. ^b, Londono Y.^b, **The Impact of Napthenic Acid on Salt Hydrolysis**. Paper. ^aChampion Technologies Inc, 3130 FM 521 Fresno, Texas, ^bDepartment of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- 2 – Thierry Monsempès, **Corrosion de l'acier par des petroles contenant des acides naptheniques**, Thèse, l'Institute National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.
- 3 – W.A. Derungs, Corrosion, 1956, Vol.12, p. 617 – 622.
- 4 – L. Piehl, **Napthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units**, CORROSION/87, Paper No.196, NACE, March 9-13, 1987, San Francisco, California.
- 5 – Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Petr%C3%B3leo>>. Acessado em: 12 Jan. 2007.
- 6 – Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html>. Acesso em: 12 Jan. 2007.
- 7 – Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base./energia/petroleoindex.tml&onteudo=./energia/petroleo/petroleo.html>>. Acesso em: 12 Jan. 2007.
- 8 – S. KASHANI-NEJAD, K.-W. NG, R. HARRIS, "MgOHCl **Thermal Decomposition Kinetics**", Metallurgical & Materials Transactions B VOLUME 36B, Feb, 2005, p.153
- 9 – P. Eaton, "**Hydrolysis of Metal Salts in Synthetic Crude Oil**", AIChE, 2000, Atlanta, Georgia, March 5, 2000
- 10 – Tuyet Le, Dagles Diaz, Paul Eaton, Alex Wu, Murray R Gray, "**Mechanisms of salt**

decomposition in upgrading of oil sands bitumen", Calgary CShE Conference – Heavy Oil Processing and Utilization, October 2004

11 – Disponível em: <[http:// www.gea.ufpr.br/Projetos/Planos/PlanoTrabalho-Ana.pdf](http://www.gea.ufpr.br/Projetos/Planos/PlanoTrabalho-Ana.pdf)>
Acesso em: 12 Jan. 2007.

12 – Hendrik J. de Bruyn, **Naphthenic Acid Corrosion in Synthetic Fuels Production**, CORROSION 98, Paper No. 576, San-Diego, USA, NACE International.

13 – Trond, Erik H. **Formation of Calcium Naphthenate in Water/Oil Systems, Naphthenic Acid Chemistry and Emulsion Stability, doctoral thesis**, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 2002, Trondheim.

14 – SCHARZENBACH. G. **Complexometric Titrations**. Methuen & CO LTDA, 1969, London, UK.

15 – VAZ, D. de O. **Estudo das Interações de Íons Metálicos Bivalentes com Ácidos Fúlvicos Extraídos de Águas Naturais**. Florianópolis, SC, Tese de Doutorado – Química – UFSC, 2006.

16 – MARTELL, A. E., MOTEKAITIS, R.J. **Determination and Use of Stability Constants**. Ed. VHC Publishers. New York, 1992.

17 – Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd413/analise_instrumental1.htm>
Acessado em: 12 de Janeiro 2007.

18 – Disponível em: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng>
Acessado em: 19 de Janeiro 2007.

19 – **NIST CRITICALLY SELECTED STABILITY CONSTANTES OF METAL COMPLEXES**, NIST Standard Reference Database 46 Version 8,0